

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/007424 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 205/22

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002143

(22) Date de dépôt international : 9 juillet 2003 (09.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/08679 10 juillet 2002 (10.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FACHE,  
Eric [FR/FR]; 33A, chemin des Petites Brosses, F-69300  
Caluire (FR). RIGHINI, Sébastien [FR/FR]; 68, rue  
Hénon, F-69004 Lyon (FR).

(74) Mandataire : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rho-  
dia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue  
de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: NITROPHENOL PREPARATION METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN NITROPHENOL

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing a high-purity nitrophenol and, more specifically, p-nitrophenol from a nitrohalobenzene. The inventive method comprises the following steps: (a) hydrolysis of a nitrohalobenzene compound by reacting said compound with a base; (b) acidification in order to produce the nitrophenol compound from the salt thereof by means of an acid treatment; (c) crystallisation of the nitrophenol compound obtained; and (d) separation of the product obtained. The invention is characterised in that it also comprises at least the following steps: (e) concentration of the reaction medium after hydrolysis (a) and before acidification (b); and (f) liquid/liquid decantation after acidification (b) and before crystallisation (c), which is intended to eliminate the water phase obtained after acidification (b).

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un nitrophénol de haute pureté, et plus particulièrement du p-nitrophénol. L'invention concerne un procédé de préparation d'un nitrophénol à partir d'un nitrohalogénobenzène qui consiste à effectuer: - (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base, - (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide, - (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu, - (d) une séparation du produit obtenu, caractérisé par le fait qu'il comprend aussi au moins les étapes suivantes: - (e) une concentration du milieu réactionnel après hydrolyse (a) et avant acidification (b), - (f) une décantation liquide/liquide effectuée après acidification (b) et avant cristallisation (c) et destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après acidification (b).

WO 2004/007424 A1

## PROCEDE DE PREPARATION D'UN NITROPHENOL.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un  
5 nitrophénol de haute pureté.

Plus précisément, l'invention vise à fournir un nitrophénol débarrassé de ses impuretés halogénées sous forme minérale ou organique.

L'invention vise plus particulièrement un procédé de préparation du p-nitrophénol.

10

Le p-nitrophénol est un produit intermédiaire utilisé dans le domaine phytosanitaire, notamment dans la préparation d'insecticides.

Il est également employé dans le domaine pharmaceutique, majoritairement, comme intermédiaire de fabrication de l'APAP à savoir le N-  
15 acétyl-p-aminophénol.

A cette fin, le p-nitrophénol doit satisfaire à des exigences de pureté assez contraignantes.

Une des voies de préparation du p-nitrophénol consiste à effectuer une hydrolyse basique du p-nitrochlorobenzène effectuée le plus souvent à l'aide  
20 d'une solution de soude puis acidification du phénate de sodium formé généralement par l'acide sulfurique.

Le problème qui se pose est que ledit procédé ne conduit pas à un p-nitrophénol de haute pureté, notamment en raison de la présence de chlore, présent soit sous forme organique, par exemple au travers de la présence  
25 résiduelle de p-nitrochlorobenzène, soit sous forme minérale (ions chlorure), par exemple au travers de la présence résiduelle de chlorure de sodium qui résulte de la réaction du p-nitrochlorobenzène et de la soude mais aussi en raison de la présence de divers sous-produits colorés, notamment de types azo ou azoxy.

Afin de pallier la formation de produits colorés, on a proposé de faire  
30 l'hydrolyse basique soit en présence d'un peroxyde (DE 1543952), soit en introduisant un gaz contenant de l'oxygène (US 3283011).

Par ailleurs, on a décrit selon US 3 624 164, un procédé de préparation de sels de nitrophénols. Il consiste à effectuer une hydrolyse basique du p-nitrochlorobenzène suivie d'une concentration du milieu, d'une cristallisation du  
35 phénate correspondant. Accessoirement, il est décrit l'obtention de p-nitrophénol par acidification puis, soit par récupération d'une phase liquide de p-nitrophénol par séparation de la phase aqueuse, soit par récupération du phénol solide par

cristallisation du milieu réactionnel. Toutefois, le p-nitrophénol obtenu ne répond pas aux critères de pureté visés en ce qui concerne la teneur en chlore.

L'objectif de l'invention est de proposer un procédé souple qui permet de contrôler la pureté du nitrophénol souhaité et d'obtenir un produit répondant à des exigences de pureté élevée.

Ainsi, selon le choix des étapes, il est possible de moduler la pureté du produit obtenu.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un nitrophénol à partir d'un nitrohalogénobenzène qui consiste à effectuer :

- (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,
- (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,
- (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,
- (d) une séparation du produit obtenu,

caractérisé par le fait qu'il comprend aussi au moins les étapes suivantes :

- (e) une concentration du milieu réactionnel après hydrolyse (a) et avant acidification (b),
- (f) une décantation liquide/liquide effectuée après acidification (b) et avant cristallisation (c) et destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après acidification (b).

Plus précisément, le procédé comprend les étapes suivantes, à savoir :

- (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,
- (e) une concentration du milieu réactionnel,
- (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,
- (f) une décantation liquide/liquide effectuée destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après acidification (b).
- (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,
- (d) une séparation du produit obtenu.

Ainsi, selon l'invention on obtient un nitrophénol ayant une faible teneur en impuretés liposolubles (nitrohalogénobenzène, par exemple p-nitrochlorobenzène (PNCB), nitrobenzène (impureté classique des nitrohalogénobenzènes) ce qui se traduit par :

## 3

- une teneur en nitrohalogénobenzène (p-nitrochlorobenzène en particulier) inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.

Selon l'invention, on obtient un nitrophénol également débarrassé des impuretés solubles dans l'eau (chlorure de sodium, sulfate de sodium, organiques hydrophiles tels que sulfonates ou sulfates organiques) ce qui se traduit par :

- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm,
- une teneur en soufre de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

Ainsi, le procédé de l'invention permet également de fournir un nitrophénol débarrassé de ses impuretés soufrées qui sont présentes lorsque l'acide sulfurique est utilisée dans le procédé de l'invention comme agent d'acidification du nitrophénate formé intermédiairement.

Le procédé permet de diminuer substantiellement la teneur en soufre ce qui est particulièrement intéressant en raison de la destination du nitrophénol. En effet, compte tenu que le groupe nitro est réduit en groupe amino par hydrogénation catalytique, au cours d'une étape ultérieure afin d'obtenir l'APAP, il est souhaitable que le catalyseur contienne peu de soufre résiduel, soufre qui est un poison bien connu des catalyseurs.

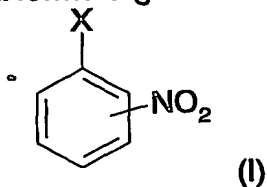
Une autre solution classique consisterait à multiplier les opérations de cristallisation du nitrophénol. Cette alternative n'est cependant pas intéressante en terme de rendement et de perte de produit.

Conformément au procédé de l'invention qui combine à la fois une étape de concentration et de décantation, on obtient un produit plus pur car débarrassé des deux types d'impuretés.

Selon une autre variante de l'invention, on effectue une séparation intermédiaire du nitrophénate obtenu suite à l'hydrolyse basique ce qui permet d'obtenir un nitrophénol ayant un degré de pureté encore plus élevé.

La pureté est encore améliorée selon une autre variante qui consiste à effectuer un lavage à l'eau de la phase organique récupérée suite à la décantation.

Intervient dans le procédé de l'invention un nitrohalogénobenzène (NHB) que l'on peut représenter par la formule générale suivante :



dans ladite formule (I) X représente un atome de fluor, chlore, brome ou iode, de préférence un atome de chlore,

Dans la formule (I), le groupe NO<sub>2</sub> est en position ortho, méta ou para et de préférence en position para.

5 La présente invention n'exclut pas la présence d'autres substituants sur le cycle aromatique dans la mesure où ils n'interfèrent pas avec les réactions du procédé de l'invention. En particulier, il est possible qu'il y ait présence d'un ou plusieurs autre(s) atome(s) d'halogène ou d'un ou plusieurs groupe(s) nitro ou d'un ou plusieurs groupe(s) alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

10 Par plusieurs, on entend au plus 4 substituants.

L'invention concerne plus particulièrement les nitromonohalogénobenzènes, de préférence l'o-, m- ou le p-nitrochlorobenzène.

On peut faire appel au produit disponible sur le marché qui présente, de préférence, une pureté supérieure à 99 %.

15 Afin de faciliter la compréhension du procédé de l'invention, on donne ci-après, des figures de 1 à 3 qui schématisent les différentes variantes du procédé de l'invention, sans pour autant lier la portée de l'invention, à ceux-ci.

#### Figure 1

20 Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène en le faisant réagir avec une base, minérale ou organique.

On choisit préférentiellement une base forte c'est-à-dire une base ayant un pK<sub>b</sub> supérieur à 12 : le pK<sub>b</sub> étant défini comme le cologarithme de la constante de dissociation de la base mesurée, en milieu aqueux, à 25°C.

25 Conviennent particulièrement bien à la mise en oeuvre du procédé de l'invention, les bases minérales telles que les sels de métaux alcalins, de préférence, un hydroxyde de métal alcalin qui peut être l'hydroxyde de sodium, césium, rubidium ou de potassium.

30 Il est possible de faire appel à un hydroxyde de trialkylammonium mais cela ne présente pas d'avantage supplémentaire.

Pour des considérations économiques, on choisit parmi toutes les bases, préférentiellement l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

35 La concentration de la solution basique de départ n'est pas critique. La solution d'hydroxyde de métal alcalin mise en oeuvre a une concentration généralement comprise entre 5 et 70 % en poids, de préférence 7 à 50 %.

La quantité de base introduite dans le milieu réactionnel tient compte de la quantité nécessaire pour hydrolyser l'atome d'halogène du composé nitrohalogénobenzène de départ.

Généralement, pour une conversion presque complète ou complète du nitrohalogénobenzène, la quantité de base exprimée par le rapport entre le nombre de moles de base et le nombre de mole de nitrohalogénobenzène est d'au moins 2 et se situe de préférence entre 2 et 3. Il peut cependant être éventuellement inférieur à 2 ou supérieur à 3.

Il y a présence d'eau dans le milieu, en quantité telle que le composé nitrohalogénobenzène représente en pourcentage poids par rapport à l'ensemble de la masse du milieu réactionnel 1 % à 50 %, et de préférence de 7 % à 25 %.

Le procédé de l'invention est avantageusement conduit à une température comprise entre 100°C et 200°C, de préférence, entre 140°C et 180°C.

Le procédé est conduit, de préférence, sous la pression autogène des réactifs.

La durée de cette étape d'hydrolyse est variable. A titre indicatif, on précise qu'elle dure le plus souvent entre 1 et 6 heures. La durée de cette étape est bien évidemment à lier aux autres paramètres, en particulier la température.

D'un point de vue pratique, on peut charger dans un autoclave les réactifs, nitrohalogénobenzène et base et ensuite chauffer. Il est également possible de charger successivement les réactifs, en particulier la soude puis d'ajouter par fractions ou de couler le nitrohalogénobenzène.

En fin de réaction d'hydrolyse, on obtient le nitrophénol sous une forme salifiée : le cation associé provenant de la base utilisée. Il est dénommé par la suite « nitrophénate ».

Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénate dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction ( $F_1$ ) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 20 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui n'aurait pas réagi et tous les composés volatils, entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant former un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

Grâce à cette étape, on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

Un premier mode consiste tout en restant dans la zone de température précitée, à diminuer la pression réactionnelle, par détente. Cette détente est

réalisée de façon à éliminer en tête la quantité d'eau nécessaire pour atteindre dans le milieu réactionnel la concentration cible en nitrophénate.

Par élimination d'eau et d'impuretés volatiles, on obtient la concentration souhaitée en nitrophénol obtenu sous forme salifiée.

- 5 Un autre mode de réalisation pour concentrer le milieu réactionnel consiste à effectuer la distillation de la quantité d'une partie de l'eau pour atteindre dans le milieu réactionnel la concentration souhaitée en nitrophénol obtenu sous forme salifiée.

- 10 On peut effectuer la distillation sous pression atmosphérique à une température de l'ordre de 100°C.

On peut également effectuer la distillation sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de 20 à 750 mm de mercure et à une température inférieure à 100°C. En général, la pression est choisie pour avoir une température de distillation située entre 80°C et 99,6°C.

- 15 On peut aussi effectuer la distillation sous pression supérieure à la pression atmosphérique.

Un autre mode consiste à effectuer un entraînement par injection d'un fluide, par exemple vapeur ou gaz inerte, notamment azote.

- 20 Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle.

A cet effet, on commence par mettre le produit obtenu en solution ou en suspension aqueuse. La quantité d'eau éventuellement ajoutée est telle que la concentration en nitrophénate varie de 10 à 80 %, de préférence de 15 à 50 %.

- 25 Cette opération est effectuée à une température variant entre 30°C et 80°C, de préférence entre 50°C et 60°C.

Dans une étape suivante, on acidifie le milieu réactionnel par addition d'un acide protonique d'origine minérale, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

- 30 On fait appel préférentiellement à une solution concentrée d'acide sulfurique de concentration supérieure à 95 % en poids, de préférence de 96 à 98 %.

- 35 La quantité d'acide est au moins égal à la quantité nécessaire pour neutraliser le nitrophénate. Généralement elle est telle que l'on obtienne en fin d'acidification un pH compris entre 1 et 7, de préférence entre 2 et 5.

On maintient le milieu réactionnel à une température variant par exemple entre 45°C et 70°C et, de préférence, de 50°C et 60°C.

Le procédé est conduit, de préférence, sous la pression atmosphérique des réactifs.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

On effectue une séparation de la phase aqueuse ( $F_4$ ) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

On peut avantageusement recycler une partie de cette phase aqueuse à l'étape d'hydrolyse ou d'acidification. Généralement, on peut recycler par exemple de 10 à 50% de cette phase (%) en poids.

On peut également recycler aux mêmes étapes le solide, essentiellement constitué de nitrophénol, qui précipite lors du refroidissement de ( $F_4$ ).

A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70%, de préférence de 20 à 60 %.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à la température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol ( $NP$ ) et une phase aqueuse, constituée des eaux mères de cristallisation et des eaux de lavage ( $F_3$ ) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape d'hydrolyse ou à l'acidification du phénate.



On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm d'halogénonitrobenzène mais qui comprend moins de 100 ppm d'halogénure et  
5 moins de 100 ppm de soufre.

Figure 2.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

10 Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

15 Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction ( $F_1$ ) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 10 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui n'aurait pas réagi et tous les composés volatils, entraînaibles à la vapeur d'eau ou pouvant formant un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

20 Grâce à cette étape, on obtient la concentration souhaitée et l'on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

Pour réaliser la concentration, on met en œuvre les modes de réalisation décrits pour la figure 1.

25 A l'issue de cette opération, on effectue la cristallisation du nitrophénate obtenu, par refroidissement à une température qui est la température ambiante (le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C).

On peut effectuer ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration  
30 ou centrifugation.

La séparation est classiquement conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénate et une phase aqueuse ( $F_2$ ) comprenant les sels générés par la réaction d'hydrolyse,  
35 essentiellement le chlorure de sodium et une fraction de nitrophénate solubilisé.

On peut éventuellement effectuer un ou plusieurs, par exemple jusqu'à 3 lavages à avec de l'eau ou de l'eau saturée par de la soude ou du chlorure de sodium.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant  
5 un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du  
10 noyau benzénique.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

15 On effectue une séparation de la phase aqueuse ( $F_4$ ) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

20 On peut avantageusement recycler une partie de cette phase aqueuse à l'étape d'hydrolyse ou d'acidification. Généralement, on peut recycler par exemple de 10 à 50% de cette phase (%) en poids.

On peut également recycler aux mêmes étapes le solide, essentiellement constitué de nitrophénol, qui précipite lors du refroidissement de ( $F_4$ ).

25 A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 60 %.

30 On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol ( $NP$ ) et une  
35 phase aqueuse ( $F_3$ ) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape de mise en solution ou suspension aqueuse du nitrophénate, ou bien encore à l'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol  
5 obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm d'halogénonitrobenzène et moins de 50 ppm d'halogénure et moins de 100 ppm de soufre.

Figure 3.

10 Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du  
15 nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction ( $F_1$ ) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 10 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui  
20 n'aurait pas réagi et tous les composés volatils entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant formant un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

Grâce à cette étape, on obtient la concentration souhaitée et l'on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

25 Pour réaliser la concentration, on met en œuvre les modes de réalisation décrits pour la figure 1.

Selon une première variante, on effectue dans l'étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu.

Selon une autre variante, on effectue intermédiairement avant  
30 l'acidification, une cristallisation et une séparation du nitrophénate obtenu.

Ainsi, à l'issue de l'opération de concentration, on effectue la cristallisation du nitrophénate obtenu, par refroidissement à une température qui est la température ambiante (le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C).

On peut effectuer ensuite la séparation du produit cristallisé selon les  
35 techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.

La séparation est classiquement conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénate et une phase aqueuse ( $F_2$ ) comprenant les sels générés par la réaction d'hydrolyse, essentiellement le chlorure de sodium et une fraction de nitrophénate solubilisé.

On peut éventuellement effectuer un ou plusieurs, par exemple jusqu'à 3 lavages à avec de l'eau ou de l'eau saturée par de la soude ou du chlorure de sodium.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

On effectue une séparation de la phase aqueuse ( $F_4$ ) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

On peut avantageusement recycler une partie de cette phase aqueuse à l'étape d'hydrolyse ou d'acidification. Généralement, on peut recycler par exemple de 10 à 50% de cette phase (%) en poids.

On peut également recycler aux mêmes étapes le solide, essentiellement constitué de nitrophénol, qui précipite lors du refroidissement de ( $F_4$ ).

Dans une variante, on intercale une étape de lavage de la phase organique entre la décantation et la cristallisation.

La quantité d'eau nécessaire à cette étape peut varier dans de grandes proportions.

On précisera à titre indicatif que l'eau peut être mise en œuvre en quantité telle qu'il y a 0,1 à 2 kg d'eau par kg de phase organique, de préférence de 0,2 à 1 kg d'eau par kg de phase organique.

On peut utiliser pour cette étape de lavage une partie de la fraction ( $F_3$ ) issue d'une fabrication antérieure. Il est à noter que ces nouvelles eaux de lavage aqueuses ( $F_5$ ), peu salines peuvent être avantageusement recyclée à l'étape de mise en solution ou suspension aqueuse du nitrophénate, ou bien encore à l'hydrolyse.

A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 60 %.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol ( $NP$ ) et une phase aqueuse ( $F_3$ ) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape de mise en solution ou suspension aqueuse du nitrophénate, ou bien encore à l'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm d'halogénonitrobenzène et moins de 20 ppm d'halogénure et moins de 100 ppm de soufre.

Suite aux différentes étapes faisant l'objet du procédé de l'invention, on obtient, par exemple selon le procédé représenté par la figure 1, un produit satisfaisant tous les critères de pureté énoncés au début du présent texte et selon les procédés des figures 2 et 3, un produit qui peut être plus pur.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

### Exemples

Avant de détailler les exemples, on donne un exemple d'hydrolyse du paranitrochlorobenzène effectuée comme dans l'état de la technique.

La synthèse de paranitrophénate de sodium (appelé par la suite phénate) est réalisée dans des conditions classiques, déjà décrites antérieurement (Voir par exemple US 3, 283, 011).

En particulier, les masses réactionnelles d'hydrolysat, matière première de nos enchaînements de purification, sont obtenues en chauffant en autoclave à 170°C (sous pression autogène de 7 - 7,2 bars), pendant 2 heures, un milieu réactionnel constitué de :

- 5        - PNCB (paranitrochlorobenzène)        : 1294,5 g (8,2 mol)  
           - Soude                                        : 694,4 g (17,4 mol)  
           - Eau    : 4500 g

Après refroidissement à température ambiante, le milieu est filtré conduisant à un solide humide et à des eaux mères.

- 10       Le bilan de l'essai est indiqué ci-dessous :

Le p-nitrochlorobenzène est dosé par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Le chlore total et le soufre sont dosés par fluorescence X. Les chlorures sont dosés par argentimétrie. La DO (densité optique) à 500 nm, traduit la coloration du produit, mesurée avec spectromètre UV-visible.

	Masse (g)	PNPNa (mol)*	Rendement
Solide humide S	2773	7,87**	
Eaux mères EM	3714	0,11	
Total	6487	7,98	97,3%

- 15       - Dosage HPLC, \*\*45,3% de phénate exprimé sous forme non hydraté.

#### Exemple 1 :

Dans cet exemple, on prépare le p-nitrophénol selon un procédé mettant en œuvre une étape de concentration et une étape de décantation.

- 20       Cet exemple est conduit selon la figure 1.

On introduit dans un ballon multicol de 2 litres, muni d'une agitation centrale (500 tours/min) et chauffé par double enveloppe, 352 g de solide humide (S) et 774 g d'eaux mères (EM), soit 1,02 mol de phénate.

- 25       Le milieu réactionnel est distillé de façon à éliminer 74 g d'eau, sous pression atmosphérique.

Le milieu réactionnel est ramené à 60°C.

On neutralise alors le phénate en acidifiant le milieu par ajout de 56,2 g d'acide sulfurique concentré (96 %).

La durée de l'ajout est de 1 h 30 et le pH final de 3.

- 30       A l'issue de l'acidification du phénate, on élimine par décantation la phase aqueuse (540 g).

On ajoute à la phase organique, 610 g d'eau.

On refroidit à 15°C.

Le p-nitrophénol cristallise.

On filtre le solide obtenu.

On le lave avec 150 g d'eau désionisée.

On récupère après séchage 127 g de solide sec, titrant 98,5 % en p-nitrophénol (PNP) (0,904 mol).

5 Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

#### Exemple 2 :

Effet de la concentration, de la cristallisation du phénate et de la  
décantation.

10 Cet exemple est conduit selon la figure 2.

On reproduit l'exemple 1 mais en ajoutant une étape de cristallisation du phénate entre l'étape de concentration et l'étape d'acidification du phénate.

Après l'élimination de l'eau pour concentrer le milieu, on refroidit à 15°C et l'on récupère par filtration le phénate qui précipite.

15 On effectue un lavage à l'aide de 160 g d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 13,5 % en poids.

On remet en suspension le phénate humide dans 370 g d'eau, on porte à 60°C et l'on neutralise alors le phénate en acidifiant le milieu par ajout de 56,5 g d'acide sulfurique concentré (96 %).

20 On effectue la décantation à 60°C et l'on refroidit à 15°C pour effectuer la cristallisation du p-nitrophénol et l'on sèche comme dans l'exemple 1.

On récupère 125,9 g de solide sec, titrant 99 % en PNP (0,896 mol) .

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

#### 25 Exemple 3 :

Effet de la concentration, de la cristallisation du phénate, de la  
décantation et du lavage de la phase organique.

Cet exemple est conduit selon la figure 3.

30 On reconduit l'exemple 2, en ajoutant une étape de lavage aqueux de la phase organique décantée (eau de lavage : 160 g).

On récupère 124,4 g de solide sec, titrant plus de 99,5 % en PNP (0,89 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

#### 35 Exemple comparatif 1 :

Dans cet exemple, on prépare le p-nitrophénol selon un procédé ne mettant en œuvre ni une étape de concentration, ni une étape de décantation.

On introduit dans un ballon multicol de 2 litres, muni d'une agitation centrale (500 tours/min) et chauffé par double enveloppe, 352 g de solide humide (S) et 774 g d'eaux mères (EM), soit 1,02 mol de phénate.

Le milieu réactionnel est porté à 60°C.

- 5 On neutralise alors le phénate en acidifiant le milieu par ajout de 56,2 g d'acide sulfurique concentré (96 %).

La durée de l'ajout est de 1 h 30 et le pH final de 3.

On refroidit alors à 15°C.

On filtre le solide obtenu.

- 10 On le lave avec 132 g d'eau désionisée.

On récupère 140,4 g de solide sec (séchage sous vide à 60°C pendant 15 heures), titrant 96 % en PNP (0,969 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

15 Exemple comparatif 2 :

Cet exemple est conduit en supprimant l'étape de décantation.

Cet exemple est conduit selon l'exemple comparatif 1 mais l'on ajoute une étape de concentration entre l'étape d'hydrolyse et l'acidification.

- 20 A la fin de l'hydrolyse, le milieu réactionnel est distillé de façon à éliminer 74 g d'eau.

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

Exemple comparatif 3 :

Cet exemple est conduit en supprimant l'étape de concentration.

- 25 Cet exemple est conduit selon l'exemple comparatif 1 mais l'on ajoute une étape de décantation entre l'acidification du phénate et la cristallisation du p-nitrophénol.

On récupère 126 g de solide sec, titrant 98,4 % en PNP (0,89 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

30

Exemple comparatif 4 :

Cet exemple est conduit selon l'exemple 2 mais en supprimant l'étape de décantation qui suit l'acidification du phénate.

- 35 A l'issue de l'acidification, on refroidit à 15°C pour effectuer la cristallisation du p-nitrophénol et l'on sèche comme dans l'exemple 1.

On récupère 135,5 g de solide sec, titrant 96 % en PNP (0,935 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).



Tableau (I)

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. comparatif 1	Ex. comparatif 2	Ex. comparatif 3	Ex. comparatif 4
Concentration	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Oui
Cristallisation du phénate	Non	Oui	Oui	Non	Non	Non	Oui
Décantation à chaud	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Non
Lavage de la phase organique décantée	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Rendement de purification* (%)	87,9	87,7	87,1	94,8	95,0	87,2	91,5
PNCB résiduel ppm	<50	<50	<50	180	<50	180	<50
Cl total ppm	40	18	<10	2800	2900	70	300
Chlorures ppm	20	<10	<10	2700	2750	15	280
S total ppm	30	40	15	26 000	25 000	40	27 000
DO PNP 500 nm	<0,1	<0,1	<0,1	> 0,4	>0,4	0,1	>0,1

\* PNP / Phénate engagé

**Exemple 4 :**

Recyclage des eaux mères et de lavage de la cristallisation du PNP et recyclage du PNP des phases aqueuses de décantation et de lavage.

5 L'exemple est conduit selon l'exemple 1, sinon que l'on utilise les eaux mères de cristallisation et de lavage issues de la cristallisation du PNP de l'exemple 3 ( $F_3$ ) pour diluer le phénate cristallisé avant acidification : ces eaux sont concentrées de 850 g à 400 g.

On récupère le solide, soit 12 g, qui précipite à partir des phases aqueuses de décantation ( $F_4$ ) et de lavage ( $F_5$ ) refroidies de l'exemple 3.

10 On recycle le précipité au moment de la dilution du phénate cristallisé.

On récupère 134 g de solide sec, titrant plus de 99,5 % en PNP (0,959 mol).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- rendement en PNP par rapport au phénate engagé : 95,9 %
- 15 - PNCB résiduel ppm < 50
- Cl total ppm < 10
- S total ppm < 50
- DO PNP 500 nm < 0,1

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'un nitrophénol à partir d'un nitrohalogénobenzène qui consiste à effectuer :

- 5       - (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,  
      - (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,  
      - (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,  
10       - (d) une séparation du produit obtenu,

caractérisé par le fait qu'il comprend aussi au moins les étapes suivantes :

- (e) une concentration du milieu réactionnel après hydrolyse (a) et avant acidification (b),  
      - (f) une décantation liquide/liquide effectuée après acidification (b) et avant  
15       cristallisation (c) et destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après  
      après acidification (b).

2.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé  
20       nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, d'acidification, de décantation, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.

3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé  
25       nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, de cristallisation du nitrophénate, de séparation, d'acidification, de décantation, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.

4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé  
30       comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, éventuellement de cristallisation du nitrophénate suivi de sa séparation, d'acidification, de décantation, de lavage de la phase organique, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.

35       5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que l'on effectue l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène en le faisant réagir avec une base, minérale ou organique, de préférence l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que la température d'hydrolyse est comprise entre 100°C et 200°C, de préférence, entre 140°C et 180°C.

5

7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on effectue une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

10

8 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que l'on augmente la concentration en diminuant la pression réactionnelle, par détente, tout en restant dans la zone de température précitée ou en distillant sous pression atmosphérique à une température de l'ordre de 100°C ; sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique choisie pour avoir une température de distillation située entre 80°C et 99,6°C ou à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

15

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que l'on effectue l'acidification par addition d'un acide protonique d'origine minérale, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

20

10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que la quantité d'acide est au moins égal à la quantité nécessaire pour que l'on obtienne en fin d'acidification un pH compris entre 1 et 7, de préférence entre 2 et 5.

25

11 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que l'on maintient le milieu réactionnel à une température variant entre 45°C et 70°C et, de préférence, de 50°C et 60°C.

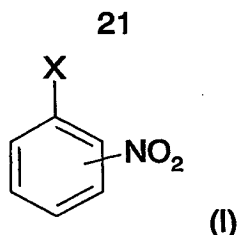
30

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que l'on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

35

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que l'on effectue la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

- 14 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.
- 15 - Procédé selon l'une des revendications 3 et 4 caractérisé par le fait que l'on effectue une cristallisation du nitrophénate à l'issue de l'opération de concentration, par refroidissement à une température ambiante et que l'on sépare le produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.
- 16 - Procédé selon l'une des revendications 2, 3 et 4 caractérisé par le fait que l'on intercale une étape de lavage à l'eau de la phase organique entre la décantation et la cristallisation.
- 17 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que l'on recycle les eaux mères et de lavage de la cristallisation du nitrophénol à l'hydrolyse du nitrohalogénobenzène ou à la dilution du phénate cristallisé après acidification.
- 18 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que l'on recycle au moins une partie des eaux de décantation qui résulte de l'acidification du nitrophénate à l'hydrolyse du nitrohalogénobenzène ou à la dilution du phénate cristallisé après acidification.
- 19 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que l'on recycle à l'hydrolyse du nitrohalogénobenzène ou à la dilution du phénate cristallisé après acidification le solide qui précipite à partir des eaux de décantation refroidies.
- 20 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que l'on recycle les eaux de lavage aqueux de la phase organique qui a été décantée après acidification du nitrophénate à l'hydrolyse du nitrohalogénobenzène ou à la dilution du phénate cristallisé après acidification.
- 21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène répond à la formule :



dans ladite formule (I) :

- X représente un atome de fluor, chlore, brome ou iode, de préférence un atome de chlore (I),
- 5 - le groupe NO<sub>2</sub> est en position ortho, méta ou para et de préférence en position para.

22 - Procédé selon la revendication 21 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène répondant à la formule (I) porte un ou plusieurs autre(s)  
10 atome(s) d'halogène ou un ou plusieurs groupe(s) nitro ou un ou plusieurs groupe(s) alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

23 - Procédé selon la revendication 21 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène est le p-nitrochlorobenzène.

15

24 - Nitrophénol comprenant :

- une teneur en nitrohalogénobenzène inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.
- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence  
20 inférieure à 20 ppm.

25

25 - Nitrophénol selon la revendication 24 caractérisé par le fait qu'il comprend une teneur en soufre de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

26

26 - p-nitrophénol comprenant :

- une teneur en p-nitrohalogénobenzène inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.
- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence  
30 inférieure à 20 ppm.

27 - p-nitrophénol selon la revendication 26 caractérisé par le fait qu'il comprend une teneur en soufre de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

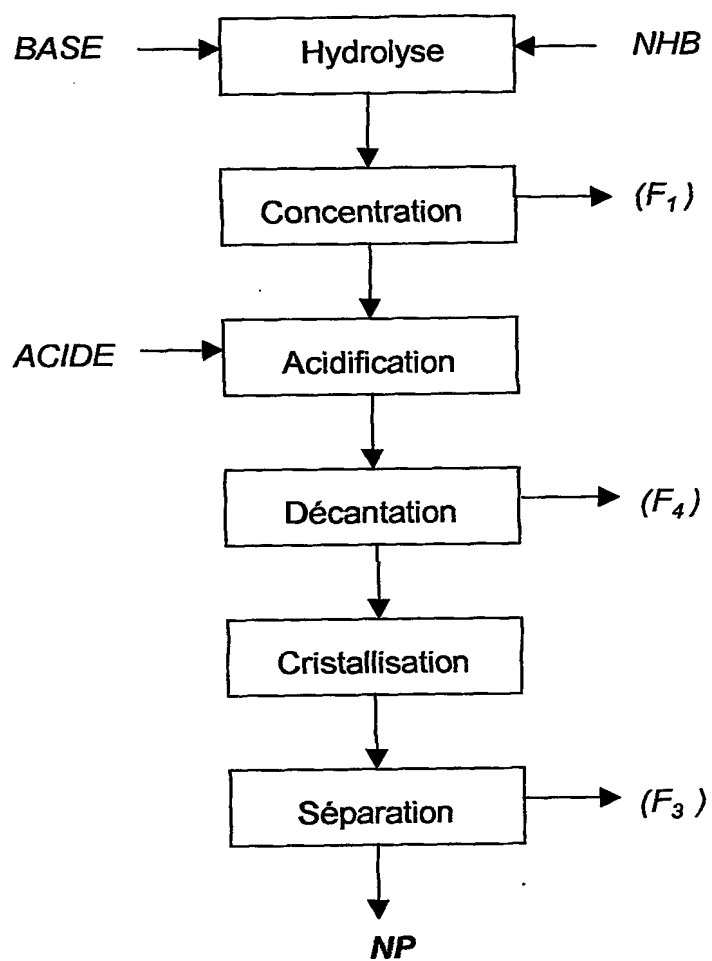


Figure 1

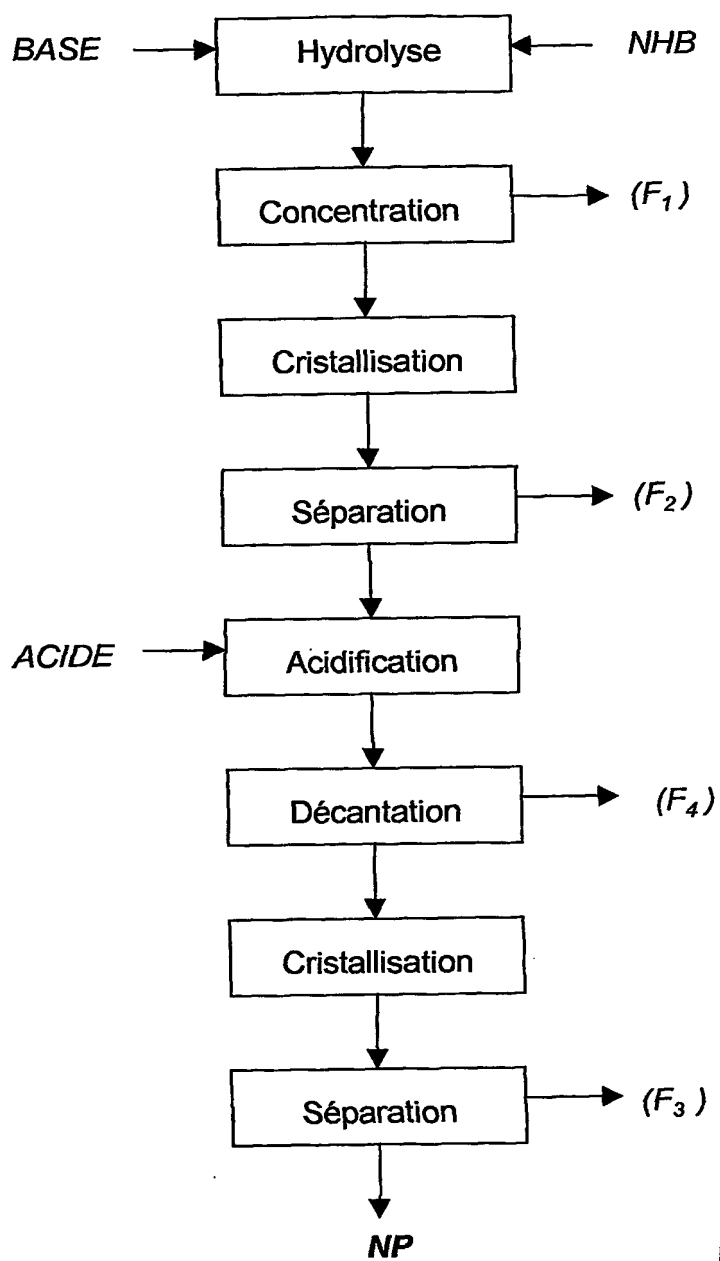


Figure 2



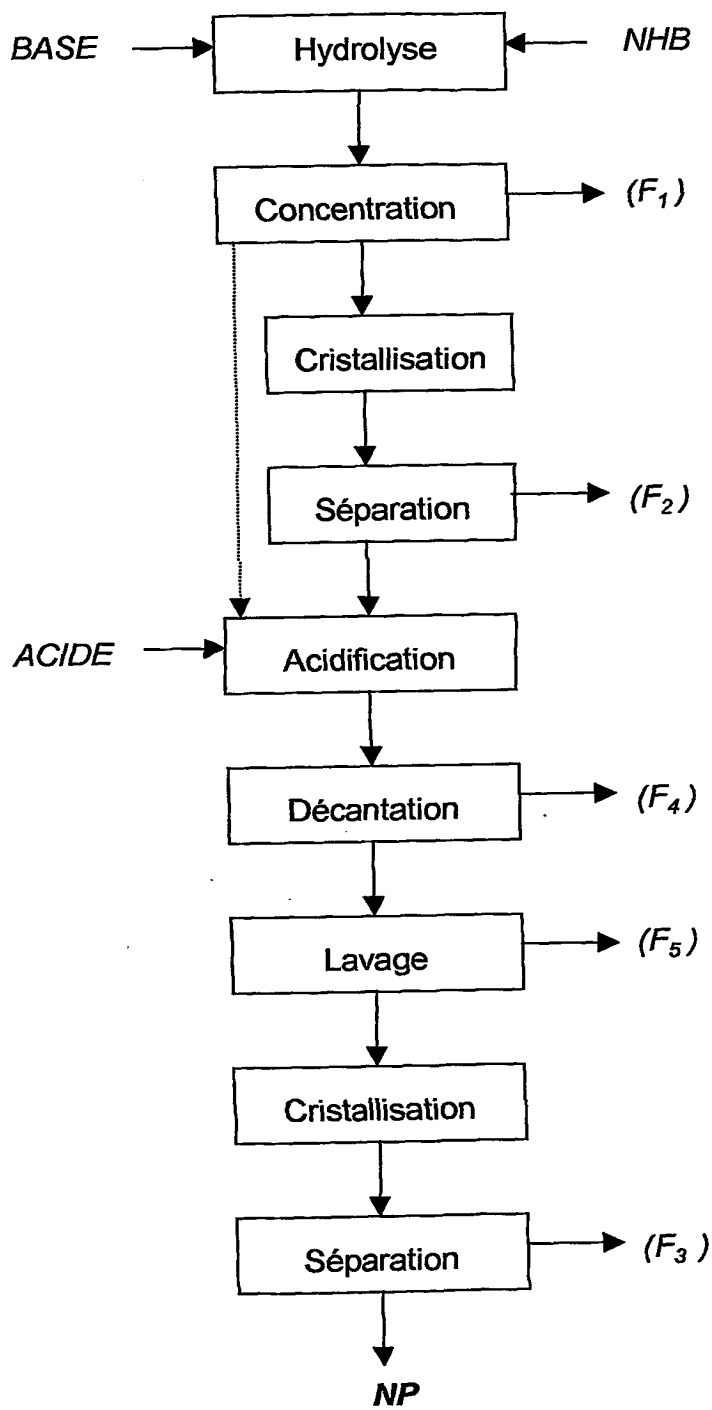


Figure 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP03/02143

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C205/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 624 164 A (GEORGIU CONSTANTINOS) 30 November 1971 (1971-11-30)  the whole document	1, 3, 5-9, 12, 13, 15-17, 21, 23
Y	US 4 215 227 A (BOCKRATH RICHARD E) 29 July 1980 (1980-07-29)  the whole document	1, 3, 5-9, 12, 13, 15-17, 21, 23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2003

Date of mailing of the international search report

05/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/JP03/02143

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3624164	A	30-11-1971	NONE	
US 4215227	A	29-07-1980	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02143

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07C205/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 3 624 164 A (GEORGIU CONSTANTINOS) 30 novembre 1971 (1971-11-30)  le document en entier	1, 3, 5-9, 12, 13, 15-17, 21, 23
Y	US 4 215 227 A (BOCKRATH RICHARD E) 29 juillet 1980 (1980-07-29)  le document en entier	1, 3, 5-9, 12, 13, 15-17, 21, 23

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02143

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3624164	A	30-11-1971	AUCUN	
US 4215227	A	29-07-1980	AUCUN	